

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 101 31 173 A 1

⑯ Int. Cl. 7:

B 82 B 3/00

C 09 C 1/00

D 1

⑯ Aktenzeichen: 101 31 173.7

⑯ Anmeldetag: 29. 6. 2001

⑯ Offenlegungstag: 16. 1. 2003

DE 101 31 173 A 1

⑯ Anmelder:

ItN-Novation GmbH, 66119 Saarbrücken, DE

⑯ Vertreter:

Patentanwälte Ruff, Wilhelm, Beier, Dauster & Partner, 70174 Stuttgart

⑯ Erfinder:

Antrag auf Teilnichtnennung

Nonninger, Ralph, 66123 Saarbrücken, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE 198 06 167 A1

WO 99 46 351 A1

WO 01 06 257 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle-Teilchens, wobei der Kern ein nanoskaliges Teilchen ist

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hüll- bzw. eines Core-Shell-Teilchens, dessen Kern aus einem anorganischen Nanoteilchen besteht, bevorzugt Titandioxid, Eisenoxyd, Siliciumoxyd, Aluminiumoxid, Zirkinoxid, Ceroxyd, Zinnoxyd oder Zinkoxid. Das den Kern bildende Nanoteilchen besitzt eine Primärteilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm. Die Hülle des Core-Shell-Teilchens besteht entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem Metall, einem Polymeren oder einem Glas.

DE 101 31 173 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle bzw. eines Core-Shell Teilchens, dessen Kern aus einem anorganischen Nanoteilchen besteht, bevorzugt Titandioxid, Eisenoxyd, Siliciumoxyd, Aluminiumoxid, Zirkinoxid, Ceroxyd, Zinnoxyd oder Zinkoxid. Das den Kern bildende Nanoteilchen besitzt eine Primärteilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm. Die Hülle des Core-Shell-Teilchens besteht entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem Metall, einem Polymeren oder einem Glas. Die erfundungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen finden u. a. Verwendung als biozide Teilchen, als UV-Schutz- und Lumineszenz-Pigmente sowie als Pigmente für die Wasser- aufbereitung.

[0002] Die Herstellung von Kern-Hülle-Teilchen, im weiteren Core-Shell-Teilchen genannt, besitzt industriell eine große Bedeutung. Exemplarisch sei der Bereich der UV-Pigmente und hier speziell die Herstellung von gecoatetem Titandioxyd hervorgehoben. Als Halbleitermaterial besitzt Titandioxyd eine Bandlücke bei 3,2 eV und ist somit in der Lage UV-Strahlen zu absorbieren. Als anorganischer UV-Absorber kann es jedoch nur dann eingesetzt werden, wenn seine Oberfläche mit einer oder mehreren Schutzschichten versehen ist. Durch die Absorption von UV-Lichtes werden im Kristallgitter des Titandioxyd reaktive Zwischenstufen, sogenannte Elektronen-Loch-Paare gebildet. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten der Elektronen und der Löcher deutlich größer sind als die Rekombinationsgeschwindigkeit wandern diese reaktiven Zwischenstufen an die Pulveroberfläche und zerstören die, die Pulver umgebende Matrix. Industriell üblich sind in diesem Falle drei Schichten aus jeweils Siliziumdioxyd, Zirkinoxid und Aluminiumoxyd. Ein anderes Beispiel wäre der Schutz von elektrolumineszenten Teilchen durch analoge Schutzschichten vor Wasser oder das Aufbringen von bioabbaubaren Polymeren als temporäre Sperrsicht. Der Stand der Technik kann aufgrund seiner Größe und Komplexität hier nur kurz angerissen werden. Wichtig bleibt es aber festzuhalten, dass der Stand der Technik ausschließlich das Coaten von Teilchen beherrscht, die größer als 100 nm sind. Die Gründe hierfür sind unterschiedlicher Natur.

[0003] Viele Verfahren, wie z. B. Sprührocknen sind prozesstechnisch nur für Teilchen geeignet mit Primärteilchengrößen > 1 µm. Andere Verfahren wie Wirbelbettverfahren, CVD und PVD arbeiten entweder bei hohen Temperaturen oder mit hohen Relativgeschwindigkeiten und damit verbundenen hohen kinetischen Energien, wobei beides zu einem Zusammenwachsen der kleinen Teilchen und zwar vor dem eigentlichen Coatingprozess führt. Isolierte Teilchen mit Teilchengrößen unter 100 nm können auf diesem Wege nicht mit einer Hülle, einem Coating versehen werden.

[0004] Prinzipiell kann das Aufbringen einer Schutzhülle um nanoskalige Teilchen nur mit nasschemischen Verfahren erfolgen (physikalische Verfahren würden aufgrund der hohen Temperaturen zu Agglomeraten der Nanoteilchen führen), aber auch nasschemische Verfahren sind darauf angewiesen, dass die zu beschichteten Teilchen vor und während des Coatingprozesses bereits isoliert nebeneinander vorliegen.

[0005] Es hat nicht an Versuchen gefehlt z. B. nanoskaliges Titandioxyd analog zur Pigmentchemie mit einer Schutzhülle zu überziehen, aber alle Versuche voneinander isolierte Nanoteilchen nahezu vollständig einzeln mit einer Hülle zu überziehen sind bisher gescheitert. Grund hierfür ist, dass die vor dem Beschichtungsprozess vorliegende homogene Teilchenverteilung in Lösung durch die zum Auf-

bringen der Schutzhülle nötige pH-Wert-Änderung der Lösung nicht aufrechterhalten werden kann. Die Teilchen agglomerieren und beschichtet werden dann ausschließlich die Agglomerate.

[0006] Bisher befinden sich einige dieser beschichteten, nanoskaligen Titandioxyd-Teilchen am Markt, doch beweisen elektronenmikroskopische Aufnahmen, dass diese kommerziell verfügbaren Pulver (z. B. Fa. Sachtleben, Fa. Tayca etc.) keine isolierten, gecoateten Teilchen enthalten, sondern Teilchenrauben, die mit einem anorphen Überzug miteinander verbunden sind. Viele Anwendungen, die z. B. Transparenz oder Stabilität in Lösung erfordern sind mit Hilfe dieser Pulver nicht durchzuführen.

[0007] Somit kommt der Verfahrenstechnik der Beschichtung enorme Bedeutung zu. Eine pH-Wert-Änderung der Lösung ist üblicherweise unverzichtbar, wenn die Hülle über einen nasschemischen Prozeß, normalerweise einen Fällungsprozeß aufgebracht werden soll. Entscheidend ist dabei, dass die Fällung sehr homogen erfolgen. Ein lokales Eintropfen einer Base ist auch unter Röhren hierfür völlig ungeeignet. Möglich ist eine homogene pH-Wert Änderung z. B. durch die Zersetzung von Harnstoff oder ähnlichen organischen Verbindungen, die unter Bildung von Ammoniak zerstört werden. Die Zersetzung wird üblicherweise durch das Applizieren einer erhöhten Temperatur initiiert. Eine so initiierte pH-Wert-Änderung erfolgt spontan und meist sehr rasch, da sich sehr schnell ein Gleichgewicht einstellt. Durch die Ausbildung des Gleichgewichtes wird der Harnstoff aber nur teilweise zerstört, so dass der pH-Wert nicht so hoch (basisch) werden kann, wie er sein müsste, um ein vollständiges Coating zu erzielen. Ein nasschemischer Verfahrensschritt der ohne pH-Wert Änderung zu einem Coating um Teilchen führt, kann nur durch eine an der Oberfläche der Nanoteilchen stattfindende chemische oder physikalische Reaktion erfolgen. Hierzu wurde in der verfügbaren Literatur kein Hinweis gefunden. Lediglich das Auftauen von Schwermetallen aus Lösungen über Redoxreaktionen an der Teilchenoberfläche ist bekannt, jedoch dient dies zur Wassereinigung und nicht zum Aufbringen von Schichten um die Teilchen.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Nanoteilchen homogen und nahezu agglomeratfrei mit einem Coating zu versehen, so dass sich eine Core-Shell-Struktur ausbildet. Hierzu muß ein Coating-Verfahren gefunden werden, dass entweder eine homogene pH-Wert-Änderung in Lösung oder aber bei konstantem pH-Wert ein Coating durch eine von außen applizierte Strahlung (elektronisch, optisch oder magnetisch angeregt) erlaubt. Das Verfahren sollte, sofern es auf einer pH-Wert Änderung beruht, weiterhin gewährleisten, dass ein ausreichend hoher pH Wert in Lösung erreicht wird, damit die gebildete Hülle, die Oberfläche der Nanoteilchen vollständig bedecken kann.

[0009] Überraschenderweise konnte nun gefunden werden, dass sich Zersetzungreaktionen, wie die Reaktion von Harnstoff zu Ammoniak durch die Zugabe von Enzymen sehr gut steuern lassen. Enzyme vom Typ Urease zersetzen Harnstoff vollständig, so dass ausreichend hohe pH-Werte einstellbar sind. Da sich die Enzymreaktion durch die Parameter Temperatur und pH-Wert beeinflussen lässt, gelingt es so die Fällungsreaktion über mehrere Stunden durchzuführen, um so ganz gezielt Schichtdicken einzustellen. Zum ersten Male gelingt es auf diesem Wege, nanoskalige Teilchen in der Art zu coaten, dass die Nanoteilchengröße teils ihre Individualität auch nach dem Coaten behalten. Die durchschnittliche Teilchengrößeverteilung der eingesetzten Nanoteilchen (10 nm) liegt nach dem Coatingverfahren unterhalb 60 nm und bevorzugt unterhalb 40 nm. All dies geht weit über den Stand der Technik hinaus. Über dieses erfin-

dungsgemäße Vorgehen lassen sich nanoskalige Teilchen mit oxydischen, anorganischen Oberflächen überziehen, so dass z. B. die photokatalytische Aktivität von Titanoxyd unterdrückt werden kann und sich ein solche gezeichnete Titandioxyd als anorganischer UV-Absorber eignet.

[0010] Will man Nanoteilchen mit einer metallischen Hülle herstellen, wie es z. B. für biozid reagierende Teilchen Sinn machen würde, so lässt sich dies durch eine homogene pH-Wert Änderung nicht erreichen, da auf diesem Wege nur oxydische und keine metallischen Schichten abscheidbar sind. Um einen Metallfilm naßchemisch auf der Oberfläche von Nanoteilchen abzuscheiden, müssen die in Lösung befindlichen Metallionen reduziert werden und zwar idealerweise auf der Oberfläche der Nanoteilchen.

[0011] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich ein Metallfilm auf der Oberflächen von Nanoteilchen naßchemisch abscheiden lässt, wenn die in Lösung stabilisierten Nanoteilchen in Gegenwart von gelösten Metallionen mit UV-Licht angeregt werden. Als Nanoteilchen eignen sich für dieses Verfahren alle Halbleitermaterialien mit Bandlücken zw. 2 und 5 eV, die durch UV-Anregung Elektronen-Loch-Paare bilden können, bevorzugt Titandioxyd und Ceroxyd. Die gebildeten Elektronen wandern an die Partikeloberfläche und reduzieren die dort befindlichen Metallionen, bevorzugt Silberionen und/oder Kupferionen. Durch diesen Prozeß scheidet sich an der Partikeloberfläche ein Metallfilm ab. So hergestellte, gecoatete Nanoteilchen eignen sich als biozide Teilchen, da z. B. Bakterien durch das Vorhandensein von Cu und/oder Silber zerstört werden.

[0012] In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden überraschenderweise auch Core-Shell-Systeme erhalten, deren Kern sich durch ein von außen angelegtes Magnetfeld steuern lässt. Ein solcher magnetischer Kern, versehen mit einem anorganischen Halbleitermaterial, bevorzugt Titandioxyd eignet sich hervorragend zur Abwasseraufbereitung.

Es ist literaturbekannt, dass sich Titandioxyd dazu eignet Schwermetalle aus Gewässern abzutrennen, indem sich die Schwermetallkationen bei Gegenwart eines organischen Reduktionsmittels auf der Titandioxyd-Oberfläche abscheiden. Das Problem besteht aber darin, die mit Schwermetallen beladenen Titandioxyd Teilchen wieder aus dem Gewässer zu entfernen. Bisher gelingt dies nur sehr umständlich und schwierig über Filteranlagen. Mit dem erfindungsgemäßen Core-Schell-Teilchen (Kern aus Eisenoxyd und Hülle aus Titandioxyd) wird dieses Problem gelöst, da sich diese Core-Schell-Teilchen durch das Anlegen eines Magneten des aus dem Wasser entfernen lassen.

[0013] Der Kern des Core-Schell-Systemes bildet ein nanoskaliges, keramikbildendes Pulver. Dabei handelt es sich insbesondere um ein nanoskaliges Oxyd-, Sulfid, Carbido- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt. Es können alle Pulver eingesetzt werden, die üblicherweise für das Pulversintern verwendet werden. Beispiele sind (gegebenenfalls hydratisierte) Oxide wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch Phosphate, Silikate, Zirkonate, Aluminate und Stannate, Sulfide wie CdS, ZnS, PbS und Ag₂S, Carbide wie WC, CdC₂ oder SiC, Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ und Ti₃N₄, entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Fluor dotiertes Zinnoxid und Zn-dotiertes Al₂O₃, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT). Weiterhin können auch Mischungen der angegebenen Pulverteilchen eingesetzt werden.

[0014] Die erfindungsgemäßen Teilchen enthalten als

Kern bevorzugt nanoskalige Teilchen, bei denen es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Chalkogenid, Nitrid oder Carbid von Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo oder W, besonders bevorzugt von Fe, Zr, Al, Zn, W, und Ti handelt. Besonders bevorzugt werden Oxide eingesetzt. Bevorzugte nanoskalige, anorganische Feststoffteilchen sind Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxyd Siliciumcarbid, Wolframcarbid und Siliciumnitrid.

[0015] Die im Core-Shell-System als Kern enthaltenen anorganischen Teilchen besitzen im allgemeinen eine durchschnittliche Primärteilchengröße im Bereich von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm.

[0016] Als Hülle des Core-Schell-Systemes eignen sich anorganische, metallische und polymere Schichten. Als anorganische Schichten werden bevorzugt Schichten gewählt, die aus (gegebenenfalls hydratisierte) Oxyden aufgebaut sind, wie ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, Yttrium stabilisiertes ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, oder WO₃, aber auch entsprechende Mischoxide wie Metall-Zinn-Oxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Antimon-Zinn-Oxid, Leuchtpigmente mit Y- oder Eu-haltigen Verbindungen, oder Mischoxide mit Perowskitstruktur wie BaTiO₃, PbTiO₃ und Bleizirkontitanat (PZT).

[0017] Nach dem Coating des Kernes mit einer Hülle werden Core-Schell-Teilchen erhalten, deren Teilchengröße zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt zwischen 10 und 50 nm und besonders bevorzugt zwischen 20 und 45 nm liegen. Die Core-Schell-Teilchen können auch in agglomerierter Form vorliegen, bevorzugt liegen sie nicht agglomeriert bzw. im wesentlichen nicht agglomeriert vor.

[0018] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie einzuschränken

Beispiel 1

[0019] 10 g nanoskaliges Aluminiumoxyd in 500 ml deionisiertes Wasser dispergiert und mit einer Polyvinylbinder versetzt. Der Gehalt an Polyvinylbinder kann zw. 1 und 5 Gew.-% variiert werden. Unter Rühren werden nacheinander 2,6 g Aluminiumsulfat und 0,5 g Urease zugegeben. Nachdem sich ein konstanter pH-Wert eingestellt hat wird weiter 50 g Ammonium zugegeben. Die so entstandene Lösung wird bei 250°C 6 Stunden im Druckaufschluß behandelt.

Beispiel 2

[0020] 10 nanoskaliger Rutil werden in 500 ml deionisiertes Wasser dispergiert und mit 3,1 g Silbernitrat und 0,5 g Polyvinylalkohol versetzt. Die Lösung wird 10 Minuten unter UV-Bestrahlung behandelt. Das resultierende Pulver wird 6 Stunden bei 250°C mittels Druckaufschluß behandelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kern-Hülle bzw. eines Core-Schell-Teilchens, dadurch gekennzeichnet, dass

- der Kern des Core-Schell-Teilchens aus einem anorganischen, oxydischen Nanoteilchen besteht, mit einer Teilchengröße kleiner 100 nm, bevorzugt kleiner 50 nm und besonders bevorzugt kleiner 20 nm.
- die Hülle des Core-Schell-Teilchens entweder aus einem anorganischen Oxyd/Hydroxyd, einem

Metall, einem Polymeren oder einem Glas besteht.
 c) die Hülle über einen nasschemischen Prozeß aufgebracht wird
 d) die nanoskaligen Teilchen größtenteils isoliert voneinander mit einer Hülle versehen werden
 e) das erhaltene Pulver nach Entfernung des Lösungsmittels calciniert wird
 f) die Teilchengröße des Core-Shell Systems kleiner 150 nm, bevorzugt kleiner 100 nm und besonders bevorzugt kleiner 50 nm ist.
 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern des Core-Shell-Systems ein nanoskaliges, keramikbildendes Pulver ist, aus der Gruppe der Oxyd-, Sulfid-, Carbid- oder Nitridpulver. Nanoskalige Oxidpulver sind bevorzugt, insbesondere Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Eisenoxyd, Siliciumcarbid und Wolframcarbid.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Fällungsreaktion ein Enzym anwesend ist, besonders bevorzugt Urease
 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß die Fällungsreaktion bei Gegenwart eines Polymeren, welches die Adsorption auf der Pulveroberfläche unterstützt, durchgeführt wird.
 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich ein Oberflächencoating auch durch eine Redoxreaktion an der Oberfläche von Halbleitern ausbilden kann, sofern diese Reaktion durch Strahlung initiiert wird, insbesondere durch UV-Strahlung.
 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die erfindungsgemäßen Kern-Hülle-Teilchen u. a. Verwendung als biozide Teilchen, als UV-Schutz- und Lumineszenz-Pigmente finden sowie sich als Pigmente für die Wasseraufbereitung eignen.

HOFFMANN · EITLE

MÜNCHEN LONDON

Translation of excerpts from laid-open document DE 101 31 173 A 1 of ItN-Nanovation GmbH, Germany

H · E File: 111 576 / hhe

Description

[0001] The invention pertains to a method of producing a core-shell particle, the core of which is composed of an inorganic nanoparticle, preferably titanium dioxide, iron oxide, silicon oxide, aluminium oxide, zirconium oxide, cerium oxide, tin oxide or zinc oxide. The nanoparticle forming the core has a primary particle size of less than 100 nm, preferably of less than 50 nm, and more preferably of less than 20 nm. The shell of the core-shell particle is composed of either an inorganic oxide/hydroxide, a metal, a polymer or a glass. The core-shell particles according to the invention are used *inter alia* as biocidal particles, UV protection pigments and luminescent pigments as well as pigments for water treatment.

[...]

[0005] A number of attempts have been made, for example, to coat nanoscale titanium dioxide with a protective shell analogously to pigment chemistry, however, all attempts to individually coat almost fully with a shell such nanoparticles which are isolated from each other have failed thus far. The reason is that the homogenous particle distribution in solution as present prior to the coating process cannot be maintained as a result of the change in the pH value of the solution, which is required for applying the protective shell. The particles agglomerate and it is then solely the agglomerates that are coated.

[0006] Some of these coated, nanoscale titanium dioxide particles are presently on the market, however, electron microscopic images prove that these commercially available powders (e.g. of the companies Sachtleben, Tayca, etc.) do not contain isolated, coated particles but rather particle clusters connected to each other by an amorphous coating. Many applications requiring, for example, transparency or stability in solution, cannot be carried using these powders.

[...]

[0008] It was the object of the present invention to provide nanoparticles with a coating in a homogeneous and almost agglomeration-free manner such that a core-shell structure is formed. For this purpose, a coating method needs to be found which allows either a homogeneous change of pH value in solution or, if the pH value is constant, a coating by radiation applied from outside (excited electronically, optically or magnetically). If based on a pH value change, the method should further ensure that a sufficiently high pH value is achieved in solution so that the formed shell can fully cover the surface of the nanoparticles.

[...]

[00013] The core of the core-shell system forms a nanoscale, ceramic-forming powder. This is, in particular, a nanoscale oxide, sulphide, carbide or nitride powder. Nanoscale oxide powders are preferred. Any powder which is generally applied for powder sintering may be used. Examples are (optionally hydrated) oxides such as ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, yttrium stabilised ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ or WO₃, but also phosphates, silicates, zirconates, aluminates and stannates, sulphides such as CdS, ZnS, PbS and Ag₂S, carbides such as WC, CdC₂ or SiC, nitrides such as BN, AlN, Si₃N₄ and Ti₃N₄, corresponding mixed oxides such as metal tin oxides, e.g. indium tin oxide (ITO), antimony tin oxide, fluorine-doped tin oxide and Zn-doped Al₂O₃, luminescent pigments with Y- or Eu-containing compounds, or mixed oxides with perovskite structure such as BaTiO₃, PbTiO₃ and lead zirconium titanate (PZT). Furthermore, mixtures of the above powder particles may also be used.

[00014] The particles according to the invention preferably contain nanoscale particles as a core, which are an oxide, oxide hydrate, chalcogenide, nitride or carbide of Si, Al, B, Zn, Zr, Cd, Ti, Ce, Sn, In, La, Fe, Cu, Ta, Nb, V, Mo or W, more preferably of Fe, Zr, Al, Zn, W and Ti. The use of oxides is particularly preferred. Preferred nanoscale, inorganic solid particles are aluminium oxide, zirconium oxide, titanium oxide, iron oxide, silicon carbide, wolfram carbide and silicon nitride.

[00015] The inorganic particles contained in the core-shell system as a core generally have an average primary particle size in the range of 1 to 100 nm, preferably 5 to 50 nm, with 5 to 20 nm being particularly preferred.

[00016] Suitable as a shell of the core-shell system are inorganic, metallic and polymeric layers. Those layers composed of (optionally hydrated) oxides such as ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃, CdO, SiO₂, TiO₂, In₂O₃, ZrO₂, yttrium stabilised ZrO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ or WO₃, but also corresponding mixed oxides such as

metal tin oxides, e.g. indium tin oxide (ITO), antimony tin oxide, luminescent pigments with Y- or Eu-containing compounds, or mixed oxides with perovskite structure such as BaTiO_3 , PbTiO_3 and lead zirconium titanate (PZT), are preferably selected as inorganic layers.

[...]

Example 1

[00019] 10 g of nanoscale aluminium oxide are dispersed in 500 ml deionised water and mixed with a polyvinyl binder. The content of polyvinyl binder may be varied between 1 and 5% by weight. 2.6 g of aluminium sulphate and 0.5 g of urease are added one after the other while stirring. Once a constant pH value has been reached, 50 g of urea are further added. The solution thus obtained is treated at 250°C for six hours using a pressure digestion method.

Example 2

[00020] 10 g of nanoscale rutile are dispersed in 500 ml deionised water and mixed with 3.1 g of silver nitrate and 0.5 g of polyvinyl alcohol. The solution is treated under UV radiation for 10 minutes. The resulting powder is treated at 250°C for six hours using a pressure digestion method.